

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-246626

(43)Date of publication of application : 30.08.2002

---

(51)Int.Cl.

H01L 31/04

H01M 14/00

---

(21)Application number : 2001-045474

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 21.02.2001

(72)Inventor : YOSHIKAWA SUSUMU

---

(54) METHOD OF MANUFACTURING PHOTOELECTRIC TRANSDUCER, AND PHOTOELECTRIC TRANSDUCER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a dye-sensitized photoelectric transducer which is excellent in the conversion efficiency and in durability against long-time light irradiation, and a method of manufacturing the same.

SOLUTION: This method of manufacturing the photoelectric transducer is to manufacture a photoelectric transducer comprising a layer of semiconductor fine grains to which a dye having a carboxyl group is adsorbed and an electrically conductive supporting body, wherein the semiconductor fine grains are treated with an esterificating reagent. By this method, the photoelectric transducer is manufactured. The photoelectric transducer is used to constitute a photovoltaic cell.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-246626

(P2002-246626A)

(43) 公開日 平成14年 8 月30日 (2002.8.30)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	キーワード* (参考)
H 0 1 L 31/04		H 0 1 M 14/00	P 5 F 0 5 1
H 0 1 M 14/00		H 0 1 L 31/04	Z 5 H 0 3 2

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 25 頁)

(21) 出願番号 特願2001-45474(P2001-45474)

(22) 出願日 平成13年 2 月21日 (2001.2.21)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 吉川 将

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フイルム株式会社内

(74) 代理人 100080012

弁理士 高石 橋馬

Fターム(参考) 5F051 AA14 FA06

5H032 AA06 AS16 AS19 EE16 EE17

(54) 【発明の名称】 光電変換素子の作成方法及び光電変換素子

(57) 【要約】

【課題】 変換効率及び長時間光照射した際の耐久性に優れた色素増感光電変換素子、並びにその作成方法を提供する。

【解決手段】 本発明の光電変換素子の作成方法は、カルボキシル基を有する色素が吸着した半導体微粒子の層と導電性支持体とを有する光電変換素子を作成する方法であって、半導体微粒子をエステル化反応剤で処理することを特徴とする。本発明の光電変換素子はこの作成方法により作成でき、本発明の光電池は該光電変換素子を用いたものである。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 カルボキシル基を有する色素が吸着した半導体微粒子の層と導電性支持体とを有する光電変換素子の作成方法において、前記半導体微粒子をエステル化反応剤で処理することを特徴とする光電変換素子の作成方法。

【請求項2】 請求項1に記載の光電変換素子の作成方法において、前記エステル化反応剤がカルボジイミド類であることを特徴とする光電変換素子の作成方法。

【請求項3】 請求項1又は2に記載の光電変換素子の作成方法において、前記半導体微粒子を前記エステル化反応剤を含む溶液を用いて処理することを特徴とする光電変換素子の作成方法。

【請求項4】 請求項1～3のいずれかに記載の光電変換素子の作成方法において、前記半導体微粒子に色素を吸着させた後に、前記エステル化反応剤で処理することを特徴とする光電変換素子の作成方法。

【請求項5】 請求項1～3のいずれかに記載の光電変換素子の作成方法において、前記半導体微粒子に色素を吸着させるのと同時に、前記エステル化反応剤で処理することを特徴とする光電変換素子の作成方法。

【請求項6】 請求項1～5のいずれかに記載の光電変換素子の作成方法において、前記色素が金属錯体色素であることを特徴とする光電変換素子の作成方法。

【請求項7】 請求項1～6のいずれかに記載の方法で作成した光電変換素子。

【請求項8】 請求項7に記載の光電変換素子を用いた光電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は光電変換素子の作成方法に関し、詳しくは色素で増感した半導体微粒子を用いた光電変換素子の作成方法、その方法で作成した光電変換素子、並びにこの光電変換素子を用いた光電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】光電変換素子は各種の光センサー、複写機、光発電装置等に用いられている。光電変換素子には金属を用いたもの、半導体を用いたもの、有機顔料や色素を用いたもの、或いはこれらを組み合わせたもの等の様々な方式が実用化されている。

【0003】米国特許4927721号、同4684537号、同5084365号、同5350644号、同5463057号、同5525440号及びW098/50393号の各明細書、並びに特開平7-249790号、特表平10-504521号公報には、色素によって増感された半導体微粒子を用いた光電変換素子（以後、色素増感光電変換素子と略す）、並びにこれを作成するための材料及び製造技術が開示されている。この方式の利点は二酸化チタン等の安価な酸化半導体を高純度に精製することなく用いることができるため、比較的安価な光電変換素子

を提供できる点にある。しかしながら、このような光電変換素子は変換効率が必ずしも十分に高いとは限らず、また長時間光照射した後の変換効率の低下も認められ、なお一層の変換効率及び耐久性の向上が望まれていた。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、変換効率及び長時間光照射した際の耐久性に優れた色素増感光電変換素子、並びにその作成方法を提供することである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】上記目的に鑑み鋭意研究の結果、本発明者は下記の構成により本発明の目的が達成できることを見出した。

【0006】(1) カルボキシル基を有する色素が吸着した半導体微粒子の層と導電性支持体とを有する光電変換素子の作成方法において、半導体微粒子をエステル化反応剤で処理することを特徴とする光電変換素子の作成方法。

(2) (1)に記載の光電変換素子の作成方法において、エステル化反応剤がカルボジイミド類であることを特徴とする光電変換素子の作成方法。

(3) (1)又は(2)に記載の光電変換素子の作成方法において、半導体微粒子をエステル化反応剤を含む溶液を用いて処理することを特徴とする光電変換素子の作成方法。

(4) (1)～(3)のいずれかに記載の光電変換素子の作成方法において、半導体微粒子に色素を吸着させた後に、エステル化反応剤で処理することを特徴とする光電変換素子の作成方法。

(5) (1)～(3)のいずれかに記載の光電変換素子の作成方法において、半導体微粒子に色素を吸着させるのと同時に、エステル化反応剤で処理することを特徴とする光電変換素子の作成方法。

(6) (1)～(5)のいずれかに記載の光電変換素子の作成方法において、色素が金属錯体色素であることを特徴とする光電変換素子の作成方法。

(7) (1)～(6)のいずれかに記載の方法で作成した光電変換素子。

(8) (7)に記載の光電変換素子を用いた光電池。

## 【0007】

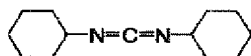
【発明の実施の形態】本発明の光電変換素子は導電性支持体上に感光層を有し、該感光層はカルボキシル基を有する色素が吸着した半導体微粒子からなる。本発明の方法においては、この半導体微粒子を少なくとも1種のエステル化反応剤で処理することにより高い変換効率を示す光電変換素子を得る。本発明の光電変換素子は長時間太陽光に照射した後の変換効率の低下が小さく、耐久性も優れている。以下、本発明で用いるエステル化反応剤、それを用いた処理方法、並びに本発明の光電変換素子及び光電池について詳細に説明する。

## 【0008】[I]エステル化反応剤

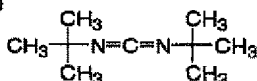
本発明で用いるエステル化反応剤とは、少なくとも1つのヒドロキシ基を有する化合物と、少なくとも1つのカルボキシル基を有する化合物とからエステルを合成する際に、それらに添加することによってエステル化反応を促進することができる化合物を意味する。ここで、「カルボキシル基」はプロトンが解離した状態であってもよく、また塩を形成していてもよい。

【0009】好ましいエステル化反応剤の例としては「実験化学講座」（第4版、(社)日本化学会編、丸善(株)発行、1992年)、22巻、43頁、1・2・2項「エステル類のカルボン酸とカルボン酸誘導体からの合成」に記載された反応剤等が挙げられ、①「カルボン酸もしくはその塩を活性化する反応剤」及び②「アルコールを活性化する反応剤」がより好ましい。①の具体例としては、上記「実験化学講座」、22巻、45頁～46頁に記載の反応剤、例えばカルボジイミド類(ジシクロヘキシルカルボジイミド(DCC)、ジイソプロピルカルボジイミド等)、ピリジニウム塩、ベンゾオキサゾール塩、ベンゾチアゾール塩、ヴィルトマイヤー試薬、クロロスルホニ\*20

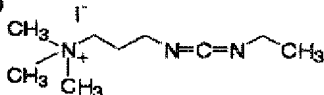
(1)



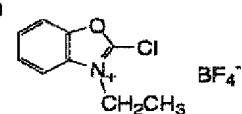
(3)



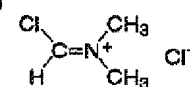
(5)



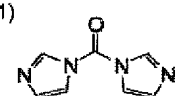
(7)



(9)



(11)



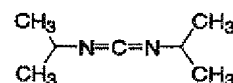
\* ルイソシアネート、1,1'-カルボニルジイミダゾール、酸無水物(トリフルオロ酢酸無水物等)、ハロ炭酸エステル類(クロロ炭酸エチル等)、酸ハライド化剤(塩化チオニル、オキザリルクロライド等)、アゾジカルボン酸ジエチル等が挙げられる。②の具体例としては、スルホニルハライド類(メタンスルホニルクロライド、トリフルオロメタンスルホニルクロライド、パラトルエンスルホニルクロライド等)、フォスフィン類(トリフェニルフォスフィン等)、ハロゲン化剤(塩化チオニル、五塩化リン等)、アシル化剤(トリフルオロ酢酸クロライド等)等が挙げられる。エステル化反応剤は特に好ましくは①の「カルボン酸もしくはその塩を活性化する反応剤」であり、最も好ましくはカルボジイミド類である。

【0010】エステル化反応剤は単独で用いてもよいし、複数組み合わせて用いてもよい。以下、本発明に好ましく用いられるエステル化反応剤の具体例を示すが、本発明はそれらに限定されない。

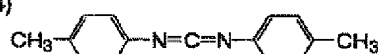
## 【0011】

## 【化1】

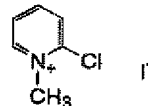
(2)



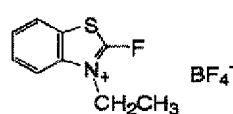
(4)



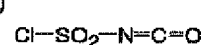
(6)



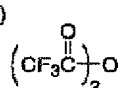
(8)



(10)

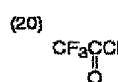
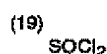
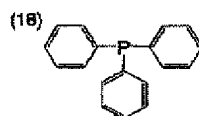
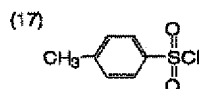
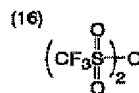
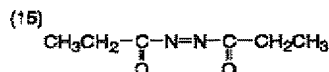
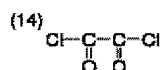
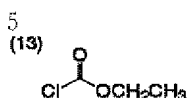


(12)



## 【0012】

## 【化2】



【0013】[II]エステル化反応剤を用いた処理方法  
本発明における「処理」とは、半導体微粒子とエステル  
化反応剤をある時間接触させる操作を意味し、接触後に  
半導体微粒子にエステル化反応剤が吸着していても、吸  
着していなくても構わない。またエステル化反応剤は接  
触後に分解していてもよい。ここで「ある時間接触させ  
る」とは、後に詳細を示すような処理方法により0.1秒  
以上、好ましくは1秒以上72時間以内、より好ましくは  
10秒以上24時間以内の間、エステル化反応剤の少なくと  
も1つの分子と半導体微粒子上の原子とを少なくとも1  
度衝突させることを意味する。

【0014】エステル化反応剤により処理する際には、  
酸（パラトルエンスルホン酸等）又は塩基（ピリジン類  
等）を作用させることが好ましく、塩基（ピリジン類  
等）を作用させるのがより好ましい。特にエステル化反  
応剤としてカルボジイミド類を用いる場合は、ピリジン  
類を作用させるのが好ましく、N,N-ジメチルアミノピリ  
ジン又はt-ブチルピリジンを用いるのがより好まし  
い。

【0015】処理は光電変換素子の作成の過程における  
如何なる状態で行ってもよいが、半導体微粒子膜を形成  
した後に処理することが好ましい。エステル化反応剤は  
溶媒に溶解又は分散して用いることが好ましいが、反応  
剤自体が液体の場合は無溶媒で使用してもよい。以下、  
エステル化反応剤を溶媒に溶解した溶液を処理溶液と称  
し、エステル化反応剤を溶媒に分散した分散液を処理分  
散液と称す。処理は処理溶液を用いて行うのがより好ま  
しく、処理溶液に用いる溶媒は有機溶剤であることが好  
ましい。

【0016】有機溶剤を用いる場合は、エステル化反応  
剤の溶解性に応じて適宜選択できる。例えばニトリル類  
（アセトニトリル、プロピオニトリル、3-メトキシプロ  
ピオニトリル等）、ニトロメタン、ハロゲン化炭化水素  
（ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロホルム、ク  
ロロベンゼン等）、エーテル類（ジエチルエーテル、テ

トラヒドロフラン等）、ジメチルスルホキシド、アミド  
類（N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセタミ  
ド等）、N-メチルピロリドン、1,3-ジメチルイミダゾリ  
ジノン、3-メチルオキサゾリジノン、エステル類（酢酸  
エチル、酢酸ブチル等）、炭酸エステル類（炭酸ジエチ  
ル、炭酸エチレン、炭酸プロピレン等）、ケトン類（ア  
セトン、2-ブタノン、シクロヘキサノン等）、炭化水素  
（ヘキサン、石油エーテル、ベンゼン、トルエン等）、  
これらの混合溶媒等が使用できる。このうちニトリル類  
及びアミド類は特に好ましい溶媒である。

【0017】また、光電変換素子の作成の過程における  
半導体微粒子膜への色素の吸着工程と、エステル化反応  
剤による処理工程の順序としては、色素の吸着の後にエ  
ステル化反応剤で処理する方法（以後、後処理法と記  
す）、色素の吸着とエステル化反応剤での処理を同時に  
行う方法（以後、同時処理法と記す）、及びエステル化  
反応剤で処理した後に色素の吸着を行う方法（以後、前  
処理法と記す）が挙げられるが、好ましくは後処理法又  
は同時処理法である。これら3種の処理方法を幾つか組  
み合わせて連続的に処理してもよく、例えば同時処理し  
た半導体微粒子に後処理を施す2段階処理等が好ましい  
方法として挙げられる。このように連続的に処理を行う  
場合、各処理に用いるエステル化反応剤は同じであって  
も異なってもよい。

【0018】処理溶液又は処理分散液（以後、両液をま  
とめて処理液と記す）を用いて処理する方法としては、  
半導体微粒子膜を該処理液に浸漬する方法（以後、浸漬  
処理法と記す）が好ましく挙げられる。また、後処理法  
及び前処理法の場合は、処理液をスプレー状に一定時間  
吹き付ける方法（以後、スプレー法と記す）も適用でき  
る。浸漬処理法を行う際、処理液の温度や処理にかかる  
時間は任意に設定してよいが、20℃～80℃の温度で、30  
秒～24時間浸漬処理することが好ましい。浸漬処理の後  
には溶媒により洗浄するのが好ましい。洗浄に用いる溶  
媒は処理液に用いた溶媒と同一のもの、或いはニトリル

類、アミド類等の極性溶媒が好ましい。

【0019】半導体微粒子膜への色素の吸着は、色素の溶液中によく乾燥した半導体微粒子層を有する導電性支持体を浸漬するか、色素の溶液を半導体微粒子層に塗布する方法を用いることができる。前者の場合、浸漬法、ディップ法、ローラ法、エアースプレー法等が使用可能である。浸漬法の場合、色素の吸着は室温で行ってもよいし、特開平7-249790号に記載されているように加熱還流して行ってもよい。また後者の塗布方法としては、ワイヤーバー法、スライドホッパー法、エクストルージョン法、カーテン法、スピン法、スプレー法等がある。また、インクジェット法等によって色素を画像状に塗布し、この画像そのものを光電変換素子とすることもできる。また、同時処理法の場合、エステル化反応剤と色素の両方を含む処理液を用いて同様な方法で吸着させることができる。

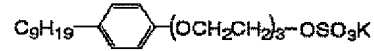
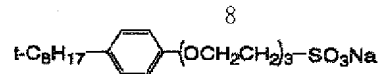
【0020】未吸着の色素は、吸着後速やかに洗浄により除去するのが好ましい。洗浄は湿式洗浄槽を使い、アセトニトリル等の極性溶剤、アルコール系溶剤のような有機溶媒等で行うのが好ましい。

【0021】色素の全吸着量は、多孔質半導体電極基板の単位面積（1m<sup>2</sup>）当たり0.01～100mmolとするのが好ましい。また色素の半導体微粒子に対する吸着量は、半導体微粒子1g当たり0.01～1mmolの範囲であるのが好ましく、0.05～0.5mmolの範囲であるのがより好ましい。このような色素の吸着量とすることにより半導体における増感効果が十分に得られる。これに対し、色素が少なすぎると増感効果が不十分となり、また色素が多すぎると半導体に付着していない色素が浮遊し、増感効果を低減させる原因となる。色素の吸着量を増大させるためには、吸着前に加熱処理を行うのが好ましい。加熱処理後、半導体微粒子表面に水が吸着するのを避けるため、常温に戻さずに、半導体電極基板の温度が60～150℃の間で素早く色素の吸着操作を行うのが好ましい。

【0022】上記処理液はエステル化反応剤に加えて、適宜これ以外の物質を添加剤として含有してもよい。例えば色素間の凝集等の相互作用を低減するために、界面活性な性質を持つ無色の化合物を処理液に添加し、半導体微粒子に共吸着させてよい。このような無色の化合物の例としては、カルボキシル基を有するステロイド化合物（ケノデオキシコール酸等）や、下記のようなスルホン酸塩類等が挙げられる。また処理液には紫外線吸収剤、界面活性剤等を添加してもよい。

【0023】

【化3】



【0024】後処理又は前処理に用いる処理液には塩基が共存していることが好ましい。該塩基の例としては、ピリジン類（4-メチルピリジン、4-*t*-ブチルピリジン、4-メトキシピリジン等）、イミダゾール類（イミダゾール、*N*-メチルイミダゾール等）、1,8-ジアザビシクロウンデセン、3級アミン類（トリエチルアミン、ジエチルイソプロピルアミン、1,4-ジアザビシクロオクタン等）等が挙げられる。中でもピリジン類が特に好ましい。

【0025】同時処理を行う場合のエステル化反応剤の添加量は、色素に対して0.01～100倍モルが好ましく、0.1～10倍モルがより好ましく、1～5倍モルが特に好ましい。また前処理又は後処理を行う場合の濃度は、好ましくは $1 \times 10^{-4} \sim 2 \text{ mol/l}$ であり、より好ましくは $1 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-1} \text{ mol/l}$ である。

【0026】[III]光電変換素子

本発明の光電変換素子は、好ましくは図1に示すように、導電層10、下塗り層60、感光層20、電荷輸送層30、対極導電層40の順に積層してなり、感光層20を色素22によって増感した半導体微粒子21と当該半導体微粒子21の間の空隙に浸透した電荷輸送材料23とから構成する。電荷輸送材料23は電荷輸送層30に用いる材料と同じものである。また光電変換素子に強度を付与するため、導電層10及び／又は対極導電層40の下地として基板50を設けてもよい。本発明では、導電層10及び任意で設ける基板50からなる層を「導電性支持体」、対極導電層40及び任意で設ける基板50からなる層を「対極」と呼ぶ。なお、図1中の導電層10、対極導電層40、基板50は、それぞれ透明導電層10a、透明対極導電層40a、透明基板50aであってもよい。この光電変換素子を外部負荷に接続して電気的仕事をさせる目的（発電）で作られたものが光電池であり、光学的情報のセンシングを目的に作られたものが光センサーである。光電池のうち、電荷輸送材料23が主としてイオン輸送材料からなる場合を特に光電気化学電池と呼び、また、太陽光による発電を主目的とする場合を太陽電池と呼ぶ。

【0027】図1に示す本発明の光電変換素子において、半導体微粒子がn型である場合、色素22により増感された半導体微粒子21を含む感光層20に入射した光は色素22等を励起し、励起された色素22等中の高エネルギーの電子が半導体微粒子21の伝導帯に渡され、さらに拡散により導電層10に到達する。このとき色素22等の分子は酸化体となっている。光電池においては、導電層10中の電子が外部回路で仕事をしながら対極導電層40及び電荷輸送層30を経て色素22等の酸化体に戻り、色素22が再生

する。感光層20は負極（光アノード）として働き、対極導電層40は正極として働く。それぞれの層の境界（例えば導電層10と感光層20との境界、感光層20と電荷輸送層30との境界、電荷輸送層30と対極導電層40との境界等）では、各層の構成成分同士が相互に拡散混合していてもよい。以下各層について詳細に説明する。

#### 【0028】(A)導電性支持体

導電性支持体は、(1)導電層の単層、又は(2)導電層及び基板の2層からなる。(1)の場合は、導電層として強度や密封性が十分に保たれるような材料、例えば、金属材料（白金、金、銀、銅、亜鉛、チタン、アルミニウム、これらを含む合金等）を用いることができる。(2)の場合、感光層側に導電剤を含む導電層を有する基板を使用することができる。好ましい導電剤としては金属（白金、金、銀、銅、亜鉛、チタン、アルミニウム、インジウム、これらを含む合金等）、炭素、及び導電性金属酸化物（インジウムスズ複合酸化物、酸化スズにフッ素又はアンチモンをドーピングしたもの等）が挙げられる。導電層の厚さは0.02~10 $\mu$ m程度が好ましい。

【0029】導電性支持体は表面抵抗が低い程よい。好ましい表面抵抗の範囲は50 $\Omega$ /□以下であり、さらに好ましくは20 $\Omega$ /□以下である。

【0030】導電性支持体側から光を照射する場合には、導電性支持体は実質的に透明であるのが好ましい。実質的に透明であるとは、可視～近赤外領域（400~1200nm）の光の一部又は全域において透過率が10%以上であることを意味し、50%以上であるのが好ましく、80%以上がより好ましい。特に、感光層が感度を有する波長域の透過率が高いことが好ましい。

【0031】透明導電性支持体としては、ガラス又はプラスチック等の透明基板の表面に導電性金属酸化物からなる透明導電層を塗布又は蒸着等により形成したものが好ましい。透明導電層として好ましいものは、フッ素若しくはアンチモンをドーピングした二酸化スズ或いはインジウムスズ酸化物（ITO）である。透明基板にはコスト及び強度の点で有利なソーダガラス、アルカリ溶出の影響のない無アルカリガラス等のガラス基板のほか、透明ポリマーフィルムを用いることができる。透明ポリマーフィルムの材料としては、トリアセチルセルロース（TAC）、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）、シンジオタクチックポリスチレン（SPS）、ポリフェニレンスルフィド（PPS）、ポリカーボネート（PC）、ポリアリレート（PAR）、ポリスルフォン（PSF）、ポリエステルスルフォン（PE S）、ポリイミド（PI）、ポリエーテルイミド（PEI）、環状ポリオレフィン、ブロム化フェノキシ樹脂等がある。十分な透明性を確保するために、導電性金属酸化物の塗布量はガラス又はプラスチックの支持体1m<sup>2</sup>当たり0.01~100gとするのが好ましい。

【0032】透明導電性支持体の抵抗を下げる目的で金

属リードを用いるのが好ましい。金属リードの材質は白金、金、ニッケル、チタン、アルミニウム、銅、銀等の金属が好ましい。金属リードは透明基板に蒸着、スパッタリング等で設置し、その上に導電性の酸化スズ、ITO膜等からなる透明導電層を設けるのが好ましい。金属リード設置による入射光量の低下は、好ましくは10%以内、より好ましくは1~5%とする。

#### 【0033】(B)感光層

感光層において、半導体は感光体として作用し、光を吸収して電荷分離を行い電子と正孔を生ずる。色素増感した半導体では、光吸収及びこれによる電子及び正孔の発生は主として色素において起こり、半導体微粒子はこの電子（又は正孔）を受け取り、伝達する役割を担う。本発明で用いる半導体は光励起下で伝導体電子がキャリアーとなり、アノード電流を与えるn型半導体であることが好ましい。

#### 【0034】(1)半導体

半導体としては、シリコン、ゲルマニウムのような単体半導体、III-V族系化合物半導体、金属のカルコゲナイド（酸化物、硫化物、セレン化物、それらの複合物等）、ペロブスカイト構造を有する化合物（チタン酸ストロンチウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ナトリウム、チタン酸バリウム、ニオブ酸カリウム等）等を使用することができる。

【0035】好ましい金属のカルコゲナイドとして、チタン、スズ、亜鉛、鉄、タングステン、ジルコニウム、ハフニウム、ストロンチウム、インジウム、セリウム、イットリウム、ランタン、バナジウム、ニオブ又はタンタルの酸化物、カドミウム、亜鉛、鉛、銀、アンチモン又はビスマスの硫化物、カドミウム又は鉛のセレン化物、カドミウムのテルル化物等が挙げられる。他の化合物半導体としては亜鉛、ガリウム、インジウム、カドミウム等のリン化物、ガリウムヒ素又は銅-インジウムのセレン化物、銅-インジウムの硫化物等が挙げられる。さらには、M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>S<sub>z</sub>又はM<sub>x</sub>M<sub>y</sub>O<sub>z</sub>（M、M<sub>1</sub>及びM<sub>2</sub>はそれぞれ金属元素、Oは酸素、x、y、zは価数が中性になる組み合わせの数）のような複合物も好ましく用いることができる。

【0036】本発明に用いる半導体の好ましい具体例は、Si、TiO<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、WO<sub>3</sub>、ZnO、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、CdS、ZnS、PbS、Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>、CdSe、CdTe、SrTiO<sub>3</sub>、GaP、InP、GaAs、CuInS<sub>2</sub>、CuInSe<sub>2</sub>等であり、より好ましくはTiO<sub>2</sub>、ZnO、SnO<sub>2</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、WO<sub>3</sub>、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、CdS、PbS、CdSe、SrTiO<sub>3</sub>、InP、GaAs、CuInS<sub>2</sub>又はCuInSe<sub>2</sub>であり、特に好ましくはTiO<sub>2</sub>又はNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>であり、最も好ましくはTiO<sub>2</sub>である。TiO<sub>2</sub>の中でもアナターゼ型結晶を70%以上含むTiO<sub>2</sub>が好ましく、100%アナターゼ型結晶のTiO<sub>2</sub>が特に好ましい。また、これらの半導体中の電子電導性を上げる目的で金属をドーピングすることも有効である。ドーピングする金属としては2又は3価の金属が好ましい。半導体から電



荷輸送層へ逆電流が流れるのを防止する目的で、半導体に1価の金属をドーピングすることも有効である。

【0037】本発明に用いる半導体は単結晶でも多結晶でもよいが、製造コスト、原材料確保、エネルギーペイバックタイム等の観点からは多結晶が好ましく、半導体微粒子からなる多孔質膜が特に好ましい。また、一部アモルファス部分を含んでいてもよい。

【0038】半導体微粒子の粒径は一般にnm～ $\mu$ mのオーダーであるが、投影面積を円に換算したときの直径から求めた一次粒子の平均粒径は5～200nmであるのが好ましく、8～100nmがより好ましい。また分散液中の半導体微粒子（二次粒子）の平均粒径は0.01～30 $\mu$ mが好ましい。粒径分布の異なる2種類以上の微粒子を混合してもよく、この場合小さい粒子の平均サイズは25nm以下であるのが好ましく、より好ましくは10nm以下である。入射光を散乱させて光捕獲率を向上させる目的で、粒径の大きな、例えば100～300nm程度の半導体粒子を混合することも好ましい。

【0039】種類の異なる2種以上の半導体微粒子を混合して用いてもよい。2種以上の半導体微粒子を混合して使用する場合、一方はTiO<sub>2</sub>、ZnO、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>又はSrTiO<sub>3</sub>であることが好ましい。また他方はSnO<sub>2</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>又はWO<sub>3</sub>であることが好ましい。さらに好ましい組み合わせとしては、ZnOとSnO<sub>2</sub>、ZnOとWO<sub>3</sub>、ZnOとSnO<sub>2</sub>とWO<sub>3</sub>等の組み合わせを挙げることができる。2種以上の半導体微粒子を混合して用いる場合、それぞれの粒径が異なってもよい。特にTiO<sub>2</sub>、ZnO、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>又はSrTiO<sub>3</sub>の粒径が大きく、SnO<sub>2</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>又はWO<sub>3</sub>が小さい組み合わせが好ましい。好ましくは大きい粒径の粒子を100nm以上、小さい粒径の粒子を15nm以下とする。

【0040】半導体微粒子の作製法としては、作花済夫の「ゾルーゲル法の科学」アグネ承風社（1998年）、技術情報協会の「ゾルーゲル法による薄膜コーティング技術」（1995年）等に記載のゾルーゲル法や、杉本忠夫の「新合成法ゲルゾル法による単分散粒子の合成とサイズ形態制御」、まてりあ、第35巻、第9号、1012～1018頁（1996年）等に記載のゲルゾル法が好ましい。またDegussa社が開発した塩化物を酸水素塩中で高温加水分解により酸化物を作製する方法も好ましく使用できる。

【0041】半導体微粒子が酸化チタンの場合、上記ゾルーゲル法、ゲルゾル法、塩化物の酸水素塩中での高温加水分解法はいずれも好ましいが、さらに清野学の「酸化チタン 物性と応用技術」技報堂出版（1997年）に記載の硫酸法又は塩素法を用いることもできる。さらにゾルーゲル法として、Barbeらのジャーナル・オブ・アメリカン・セラミック・ソサエティー、第80巻、第12号、3157～3171頁（1997年）に記載の方法や、Burnsideらのケミストリー・オブ・マテリアルズ、第10巻、第9号、2419～2425頁に記載の方法も好ましい。

【0042】(2)半導体微粒子層

半導体微粒子を導電性支持体上に塗布するには、半導体微粒子の分散液又はコロイド溶液を導電性支持体上に塗布する方法の他に、前述のゾルーゲル法等を使用することもできる。光電変換素子の量産化、半導体微粒子液の物性、導電性支持体の融通性等を考慮した場合、湿式の製膜方法が比較的有利である。湿式の製膜方法としては、塗布法、印刷法、電解析出法及び電着法が代表的である。また、金属を酸化する方法、金属溶液から配位子交換等で液相にて析出させる方法(LPD法)、スパッタ等で蒸着する方法、CVD法、或いは加温した基板上に熱分解する金属酸化物プレカーサーを吹き付けて金属酸化物を形成するSPD法を利用することもできる。

【0043】半導体微粒子の分散液を作製する方法としては、前述のゾルーゲル法の他に、乳鉢ですり潰す方法、ミルを使って粉碎しながら分散する方法、半導体を合成する際に溶媒中で微粒子として析出させそのまま使用する方法等が挙げられる。

【0044】分散媒としては、水及び各種の有機溶媒（例えばメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、シトロネロール、ターピネオール、ジクロロメタン、アセトン、アセトニトリル、酢酸エチル等）が使用できる。分散の際、必要に応じてポリエチレングリコール、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロースのようなポリマー、界面活性剤、酸、キレート剤等を分散助剤として用いてもよい。ポリエチレングリコールの分子量を変えることで分散液の粘度が調節可能となり、さらに剥がれにくい半導体層を形成したり、半導体層の空隙率をコントロールできるので、ポリエチレングリコールを添加することは好ましい。

【0045】塗布方法としては、アプリケーション系としてローラ法、ディップ法等、メータリング系としてエアナイフ法、ブレード法等、またアプリケーションとメータリングを同一部分にできるものとして特公昭58-4589号に開示されているワイヤーバー法、米国特許2681294号、同2761419号、同2761791号等に記載のスライドホッパー法、エクストルージョン法、カーテン法等が好ましい。また汎用機としてスピン法やスプレー法も好ましい。湿式印刷方法としては、凸版、オフセット及びグラビアの三大印刷法をはじめ、凹版、ゴム版、スクリーン印刷等が好ましい。これらの中から液粘度やウェット厚さに応じて製膜方法を選択してよい。

【0046】半導体微粒子の層は単層に限らず、粒径の違った半導体微粒子の分散液を多層塗布したり、種類が異なる半導体微粒子（或いは異なるバインダー、添加剤）を含有する塗布層を多層塗布したりすることもできる。一度の塗布で膜厚が不足の場合にも多層塗布は有効である。

【0047】一般に半導体微粒子層の厚さ（感光層の厚さと同じ）が厚くなるほど、単位投影面積当たりの担持色素量が増えるため光の捕獲率が高くなるが、生成した

電子の拡散距離が増すため電荷再結合によるロスも大きくなる。したがって、半導体微粒子層の好ましい厚さは0.1~100 $\mu\text{m}$ である。光電池に用いる場合、半導体微粒子層の厚さは1~30 $\mu\text{m}$ が好ましく、2~25 $\mu\text{m}$ がより好ましい。半導体微粒子の支持体1 $\text{m}^2$ 当たりの塗布量は0.5~100gが好ましく、3~50gがより好ましい。

【0048】半導体微粒子を導電性支持体上に塗布した後で半導体微粒子同士を電子的に接触させるとともに、塗膜強度の向上や支持体との密着性を向上させるために、加熱処理するのが好ましい。好ましい加熱温度の範囲は40℃以上700℃以下であり、より好ましくは100℃以上600℃以下である。また加熱時間は10分~10時間程度である。ポリマーフィルムのように融点や軟化点の低い支持体を用いる場合、高温処理は支持体の劣化を招くため好ましくない。またコストの観点からもできる限り低温(例えば50℃~350℃)であるのが好ましい。低温化は5nm以下の小さい半導体微粒子や鉱酸、金属酸化物プレカーサーの存在下での加熱処理等により可能となり、また、紫外線、赤外線、マイクロ波等の照射や電界、超音波を印加することにより行うこともできる。同時に不要な有機物等を除去する目的で、上記の照射や印加のほか加熱、減圧、酸素プラズマ処理、純水洗浄、溶剤洗浄、ガス洗浄等を適宜組み合わせて併用することが好ましい。

【0049】加熱処理後、半導体微粒子の表面積を増大させたり、半導体微粒子近傍の純度を高め、色素から半導体微粒子への電子注入効率を高める目的で、例えば四塩化チタン水溶液を用いた化学メッキ処理や三塩化チタン水溶液を用いた電気化学的メッキ処理を行ってもよい。また、半導体微粒子から電荷輸送層へ逆電流が流れるのを防止する目的で、粒子表面に色素以外の電子導性の低い有機物を吸着させることも有効である。吸着させる有機物としては疎水性基を持つものが好ましい。

【0050】半導体微粒子層は、多くの色素を吸着することができるように大きい表面積を有することが好ましい。半導体微粒子の層を支持体上に塗布した状態での表面積は、投影面積に対して10倍以上であるのが好ましく、さらに100倍以上であるのが好ましい。この上限は特に制限はないが、通常1000倍程度である。

#### 【0051】(3)色素

感光層に用いる色素は1種のみ用いても複数併用してもよいが、少なくとも1種の色素はカルボキシル基を有する。なお、ここでいう「カルボキシル基」はプロトンが解離した状態であってもよく、また塩を形成していてもよい。本発明で用いる色素は可視域や近赤外域に吸収を

有し、半導体を増感しうる化合物であれば任意に用いることができ、金属錯体色素、メチン色素、ポルフィリン系色素又はフタロシアニン系色素が好ましく、金属錯体色素がより好ましい。光電変換の波長域をできるだけ広くし、かつ変換効率を上げるためには、二種類以上の色素を併用又は混合して使用するのが好ましい。この場合、目的とする光源の波長域と強度分布に合わせるように、併用又は混合する色素とその割合を選ぶことができる。

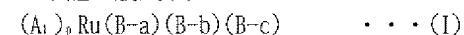
【0052】こうした色素は半導体微粒子の表面に対して吸着能力の有る適当な結合基(interlocking group)を有しているのが好ましい。好ましい結合基としては、-COOH基、-OH基、-SO<sub>3</sub>H基、-P(O)(OH)<sub>2</sub>基及び-OP(O)(OH)<sub>2</sub>基のような酸性基、並びにオキシム、ジオキシム、ヒドロキシキノリン、サリチレート及び $\alpha$ -ケトエノレートのような $\pi$ 伝導性を有するキレート化基が挙げられる。中でも-COOH基、-P(O)(OH)<sub>2</sub>基及び-OP(O)(OH)<sub>2</sub>基が特に好ましい。これらの基はアルカリ金属等と塩を形成していてもよく、また分子内塩を形成していてもよい。またポリメチン色素の場合、メチン鎖がスクアリリウム環やクロコニウム環を形成する場合のように酸性基を含有するなら、この部分を結合基としてもよい。

【0053】以下、感光層に用いる好ましい増感色素を具体的に説明する。

#### (a)金属錯体色素

色素が金属錯体色素である場合、金属フタロシアニン色素、金属ポルフィリン色素又はルテニウム錯体色素が好ましく、ルテニウム錯体色素が特に好ましい。ルテニウム錯体色素としては、例えば米国特許4927721号、同4684537号、同5084365号、同5350644号、同5463057号、同5525440号、特開平7-249790号、特表平10-504512号、W098/50393号、特開2000-26487号等に記載のものが挙げられる。

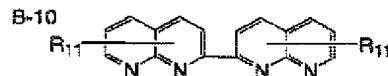
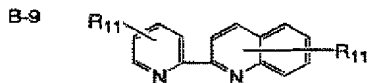
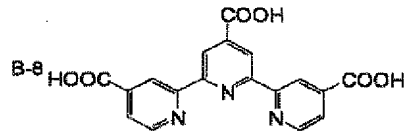
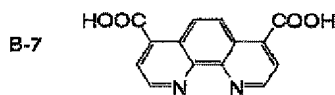
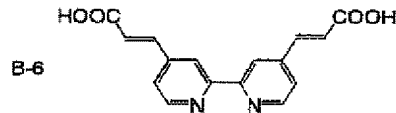
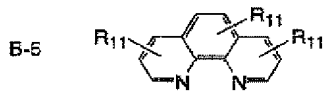
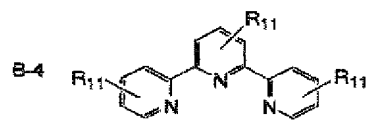
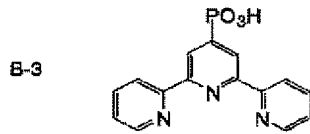
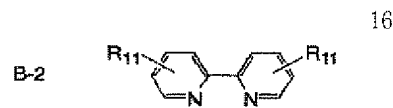
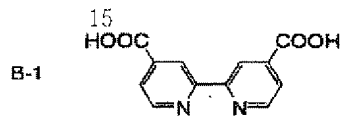
【0054】さらに本発明で用いるルテニウム錯体色素は下記一般式(I)：



により表されるのが好ましい。一般式(I)中、A<sub>i</sub>は1又は2座の配位子を表し、好ましくはCl、SCN、H<sub>2</sub>O、Br、I、CN、NCO、SeCN、 $\beta$ -ジケトン誘導体、シュウ酸誘導体及びジチオカルバミン酸誘導体からなる群から選ばれた配位子である。pは0~3の整数である。B-a、B-b及びB-cはそれぞれ独立に下記式B-1~B-10のいずれかにより表される有機配位子を表す。

#### 【0055】

#### 【化4】



【0056】式B-1～B-10中、R<sub>11</sub> は水素原子又は置換基を表し、該置換基の例としてはハロゲン原子、炭素原子数1～12の置換又は無置換のアルキル基、炭素原子数7～12の置換又は無置換のアラルキル基、炭素原子数6～12の置換又は無置換のアリール基、前述の酸性基（これらの酸性基は塩を形成していてもよい）及びキレート化基が挙げられる。ここで、アルキル基及びアラルキル基のアルキル部分は直鎖状でも分岐状でもよく、またアリ

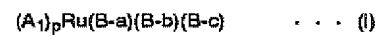
30

ール基及びアラルキル基のアリール部分は単環でも多環（縮合環、環集合）でもよい。B-a、B-b及びB-cは同一でも異なってもよく、いずれか1つ又は2つでもよい。

【0057】金属錯体色素の好ましい具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0058】

【化5】



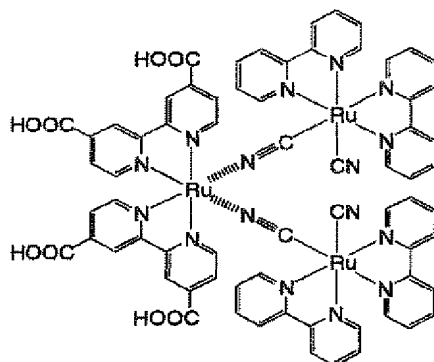
	A <sub>1</sub>	p	B-a	B-b	B-c	R <sub>11</sub>
R-1	SCN	2	B-1	B-1	—	—
R-2	CN	2	B-1	B-1	—	—
R-3	Cl	2	B-1	B-1	—	—
R-4	CN	2	B-7	B-7	—	—
R-5	SCN	2	B-7	B-7	—	—
R-6	SCN	2	B-1	B-2	—	H
R-7	SCN	1	B-1	B-3	—	—
R-8	Cl	1	B-1	B-4	—	H
R-9	I	2	B-1	B-5	—	H
R-10	SCN	3	B-8	—	—	—
R-11	CN	3	B-8	—	—	—
R-12	SCN	1	B-2	B-8	—	H
R-13	—	0	B-1	B-1	B-1	—

【0059】

【化6】

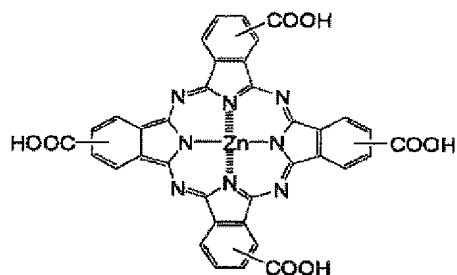
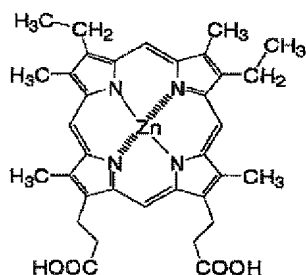
19  
R-14

20

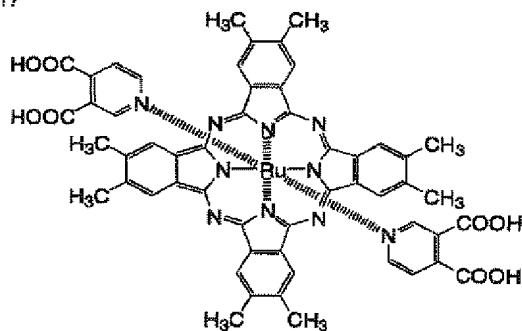


R-15

R-16



R-17



## 【0060】(b)メチン色素

本発明に使用する色素の好ましいメチン色素は、シアニン色素、メロシアニン色素、スクワリリウム色素等のポリメチン色素である。本発明で好ましく用いられるポリメチン色素の例としては、特開平11-35836号、特開平11-67285号、特開平11-86916号、特開平11-97725号、特開平11-158395号、特開平11-163378号、特開平11-214730

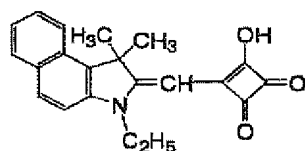
号、特開平11-214731号、特開平11-238905号、特開2000-26487号、欧州特許892411号、同911841号及び同991092号の各明細書に記載の色素が挙げられる。好ましいメチン色素の具体例を下に示す。

## 【0061】

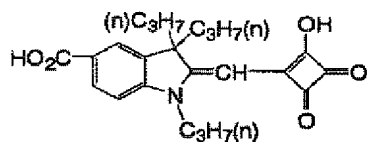
## 【化7】

21

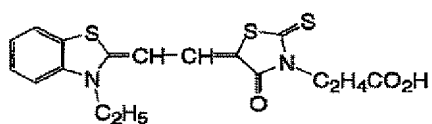
M-1



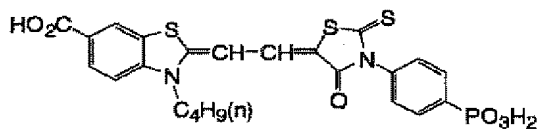
M-2



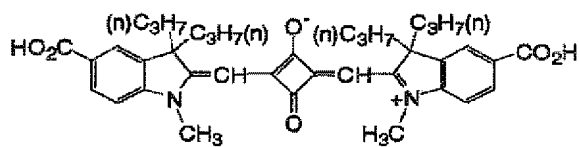
M-3



M-4



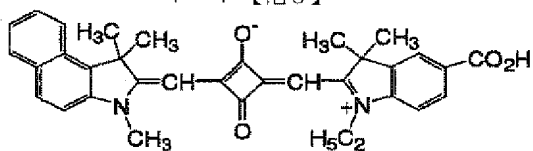
M-5



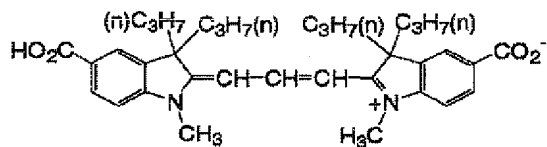
【0062】

\* \* 【化8】

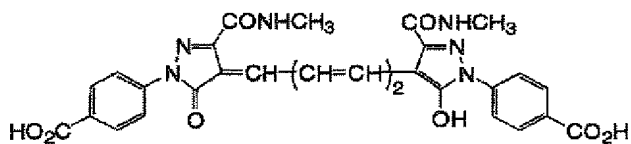
M-6



M-7



M-8



【0063】(c)電荷輸送層

50 電荷輸送層は色素の酸化体に電子を補充する機能を有す

る電荷輸送材料を含有する層である。本発明で用いる電荷輸送材料は、(i)イオンが関わる電荷輸送材料であっても、(ii)固体中のキャリア移動が関わる電荷輸送材料であってもよい。(i)イオンが関わる電荷輸送材料としては、熔融塩電解質組成物、酸化還元対のイオンが溶解した溶液(電解液)、酸化還元対の溶液をポリマーマトリクスのゲルに含浸したいわゆるゲル電解質組成物、固体電解質組成物等が挙げられ、(ii)固体中のキャリア移動が関わる電荷輸送材料としては、電子輸送材料や正孔(ホール)輸送材料等が挙げられる。これらの電荷輸送材料は、複数併用することができる。

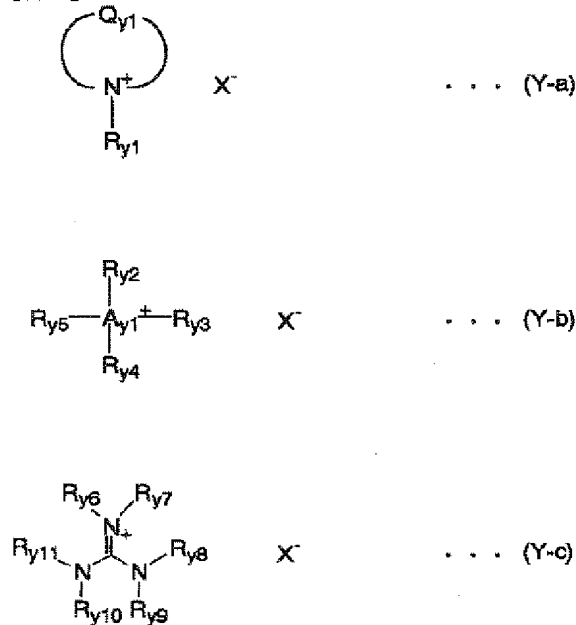
#### 【0064】(1)熔融塩電解質組成物

熔融塩電解質は、光電変換効率と耐久性の両立という観点から、電荷輸送材料に好ましく使用される。熔融塩電解質とは、室温において液状であるか、又は低融点の電解質であり、例えばW095/18456号、特開平8-259543号、電気化学、第65巻、11号、923頁(1997年)等に記載されているピリジニウム塩、イミダゾリウム塩、トリアゾリウム塩等を挙げることができる。熔融塩の融点は100℃以下であるのが好ましく、室温付近において液状であるのが特に好ましい。

【0065】本発明では、下記一般式(Y-a)、(Y-b)及び(Y-c)のいずれかにより表される熔融塩が好ましく使用できる。

#### 【0066】

##### 【化9】



【0067】一般式(Y-a)中の $\text{Q}_{y1}$ は窒素原子と共に5又は6員環の芳香族カチオンを形成する原子団を表す。 $\text{Q}_{y1}$ は炭素原子、水素原子、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子からなる群から選ばれる原子により構成されるのが好ましい。 $\text{Q}_{y1}$ が形成する5員環はオキサゾール環、チ

アゾール環、イミダゾール環、ピラゾール環、イソオキサゾール環、チアジアゾール環、オキサジアゾール環、トリアゾール環、インドール環又はピロール環であるのが好ましく、オキサゾール環、チアゾール環又はイミダゾール環であるのがより好ましく、オキサゾール環又はイミダゾール環であるのが特に好ましい。 $\text{Q}_{y1}$ が形成する6員環はピリジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、ピラジン環又はトリアジン環であるのが好ましく、ピリジン環であるのが特に好ましい。

【0068】一般式(Y-b)中の $\text{A}_{y1}$ は窒素原子又はリン原子を表す。

【0069】一般式(Y-a)、(Y-b)及び(Y-c)中の $\text{R}_{y1} \sim \text{R}_{y11}$ はそれぞれ独立に置換又は無置換のアルキル基(好ましくは炭素原子数1~24であり、直鎖状であっても分岐状であっても、また環状であってもよく、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、 $\alpha$ -オクチル基、デシル基、ドデシル基、テトラデシル基、2-ヘキシルデシル基、オクタデシル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基等)、或いは置換又は無置換のアルケニル基(好ましくは炭素原子数2~24であり、直鎖状であっても分岐状であってもよく、例えばビニル基、アリル基等)を表す。 $\text{R}_{y1} \sim \text{R}_{y11}$ はそれぞれ独立に、より好ましくは炭素原子数2~18のアルキル基又は炭素原子数2~18のアルケニル基であり、特に好ましくは炭素原子数2~6のアルキル基である。

【0070】一般式(Y-b)中の $\text{R}_{y2} \sim \text{R}_{y5}$ のうち2つ以上が互いに連結して $\text{A}_{y1}$ を含む非芳香族環を形成してもよく、一般式(Y-c)中の $\text{R}_{y6} \sim \text{R}_{y11}$ のうち2つ以上が互いに連結して環を形成してもよい。

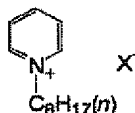
【0071】上記 $\text{Q}_{y1}$ 及び $\text{R}_{y1} \sim \text{R}_{y11}$ は置換基を有していてもよい。この置換基の好ましい例としては、ハロゲン原子(F、Cl、Br、I等)、シアノ基、アルコキシ基(メトキシ基、エトキシ基、メトキシエトキシ基、メトキシエトキシエトキシ基等)、アリーロキシ基(フェノキシ基等)、アルキルチオ基(メチルチオ基、エチルチオ基等)、アルコキシカルボニル基(エトキシカルボニル基等)、炭酸エステル基(エトキシカルボニルオキシ基等)、アシル基(アセチル基、プロピオニル基、ベンゾイル基等)、スルホニル基(メタンスルホニル基、ベンゼンスルホニル基等)、アシルオキシ基(アセトキシ基、ベンゾイルオキシ基等)、スルホニルオキシ基(メタンスルホニルオキシ基、トルエンスルホニルオキシ基等)、ホスホニル基(ジエチルホスホニル基等)、アミド基(アセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基等)、カルバモイル基(N,N-ジメチルカルバモイル基等)、アルキル基(メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、ブチル基、2-カルボキシエチル基、ベンジル基等)、アリール基(フェニル基、トリル基等)、複素環基(ピリジル基、イミダゾリル基、

フラニル基等)、アルケニル基(ビニル基、1-プロペニル基等)、シリル基、シリルオキシ基等が挙げられる。

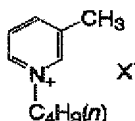
【0072】一般式(Y-a)、(Y-b)及び(Y-c)のいずれかにより表される溶融塩は、 $Q_{91}$  及び $R_{91} \sim R_{9n}$  のいずれかを介して多量体を形成してもよい。

【0073】一般式(Y-a)、(Y-b)及び(Y-c)中、 $X^-$  はアニオンを表す。 $X^-$  の好ましい例としてはハロゲン化物イオン( $I^-$ 、 $Cl^-$ 、 $Br^-$ 等)、 $SCN^-$ 、 $BF_4^-$ 、 $PF_6^-$ 、 $ClO_4^-$ 、 $(CF_3SO_2)_2N^-$ 、 $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$ 、 $CH_3SO_3^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $CF_3^*$

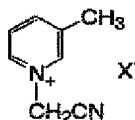
Y1



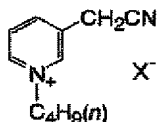
Y2



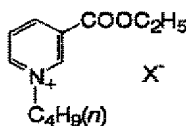
Y3



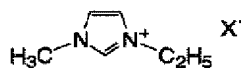
Y4



Y5



Y6



\*  $COO^-$ 、 $Ph_4B^-$ 、 $(CF_3SO_2)_3C^-$ 、等が挙げられる。 $X$  は  $SCN^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $CF_3COO^-$ 、 $(CF_3SO_2)_2N^-$  又は  $BF_4^-$  であるのがより好ましい。

【0074】本発明で好ましく用いられる溶融塩の具体例を以下に挙げるが、本発明はこれらに限定されるわけではない。

【0075】

【化10】

Y1-1:  $X^- = I^-$   
Y1-2:  $X^- = BF_4^-$   
Y1-3:  $X^- = N^-(SO_2CF_3)_2$   
Y1-4:  $X^- = PF_6^-$

Y2-1:  $X^- = I^-$   
Y2-2:  $X^- = BF_4^-$   
Y2-3:  $X^- = N^-(SO_2CF_3)_2$   
Y2-4:  $X^- = CF_3COO^-$   
Y2-5:  $X^- = SCN^-$   
Y2-6:  $X^- = CF_3SO_3^-$

Y3-1:  $X^- = I^-$   
Y3-2:  $X^- = BF_4^-$   
Y3-3:  $X^- = N^-(SO_2CF_3)_2$

Y4-1:  $X^- = I^-$   
Y4-2:  $X^- = BF_4^-$   
Y4-3:  $X^- = N^-(SO_2CF_3)_2$

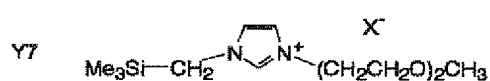
Y5-1:  $X^- = I^-$   
Y5-2:  $X^- = BF_4^-$   
Y5-3:  $X^- = N^-(SO_2CF_3)_2$

Y6-1:  $X^- = I^-$   
Y6-2:  $X^- = BF_4^-$   
Y6-3:  $X^- = N^-(SO_2CF_3)_2$   
Y6-4:  $X^- = Br^-$   
Y6-5:  $X^- = CF_3COO^-$   
Y6-6:  $X^- = SCN^-$   
Y6-7:  $X^- = CF_3SO_3^-$

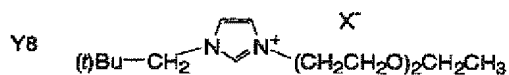
【0076】

【化11】

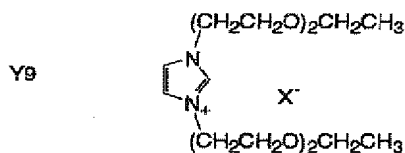




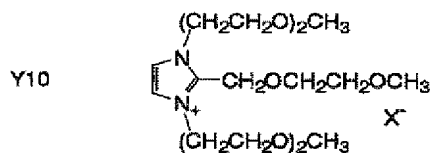
Y7-1:  $X^- = I^-$   
 Y7-2:  $X^- = BF_4^-$   
 Y7-3:  $X^- = N^-(SO_2CF_3)_2$   
 Y7-4:  $X^- = CF_3COO^-$   
 Y7-5:  $X^- = SCN^-$



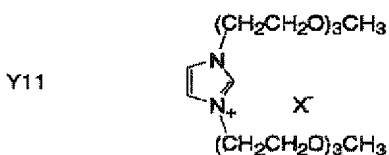
Y8-1:  $X^- = I^-$   
 Y8-2:  $X^- = BF_4^-$   
 Y8-3:  $X^- = N^-(SO_2CF_3)_2$   
 Y8-4:  $X^- = PF_6^-$   
 Y8-5:  $X^- = CF_3COO^-$   
 Y8-6:  $X^- = SCN^-$   
 Y8-7:  $X^- = CF_3SO_3^-$



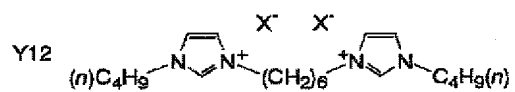
Y9-1:  $X^- = I^-$   
 Y9-2:  $X^- = BF_4^-$   
 Y9-3:  $X^- = N^-(SO_2CF_3)_2$   
 Y9-4:  $X^- = CF_3COO^-$   
 Y9-5:  $X^- = SCN^-$   
 Y9-6:  $X^- = CF_3SO_3^-$



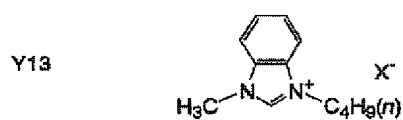
Y10-1:  $X^- = I^-$   
 Y10-2:  $X^- = BF_4^-$   
 Y10-3:  $X^- = N^-(SO_2CF_3)_2$



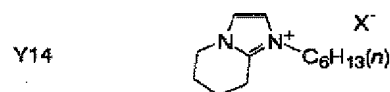
Y11-1:  $X^- = I^-$   
 Y11-2:  $X^- = BF_4^-$   
 Y11-3:  $X^- = N^-(SO_2CF_3)_2$



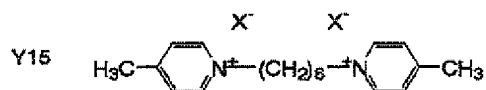
Y12-1:  $\text{X}^- = \text{I}^-$   
 Y12-2:  $\text{X}^- = \text{BF}_4^-$   
 Y12-3:  $\text{X}^- = \text{N}^-(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$



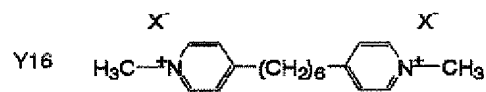
Y13-1:  $\text{X}^- = \text{I}^-$   
 Y13-2:  $\text{X}^- = \text{BF}_4^-$   
 Y13-3:  $\text{X}^- = \text{N}^-(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$



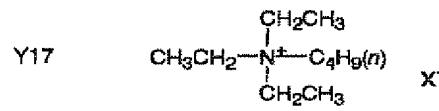
Y14-1:  $\text{X}^- = \text{I}^-$   
 Y14-2:  $\text{X}^- = \text{BF}_4^-$   
 Y14-3:  $\text{X}^- = \text{N}^-(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$



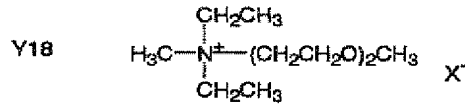
Y15-1:  $\text{X}^- = \text{I}^-$   
 Y15-2:  $\text{X}^- = \text{BF}_4^-$   
 Y15-3:  $\text{X}^- = \text{N}^-(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$



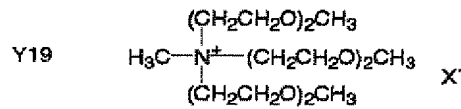
Y16-1:  $\text{X}^- = \text{I}^-$   
 Y16-2:  $\text{X}^- = \text{BF}_4^-$   
 Y16-3:  $\text{X}^- = \text{N}^-(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$



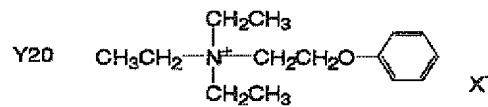
Y17-1:  $\text{X}^- = \text{I}^-$   
 Y17-2:  $\text{X}^- = \text{BF}_4^-$   
 Y17-3:  $\text{X}^- = \text{N}^-(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$   
 Y17-4:  $\text{X}^- = \text{PF}_6^-$



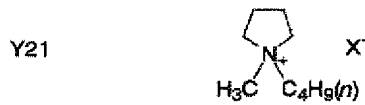
Y18-1:  $\text{X}^- = \text{I}^-$   
 Y18-2:  $\text{X}^- = \text{BF}_4^-$   
 Y18-3:  $\text{X}^- = \text{N}^-(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$



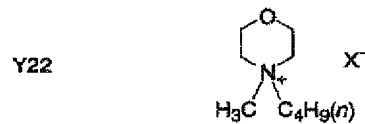
Y19-1:  $\text{X}^- = \text{I}^-$   
 Y19-2:  $\text{X}^- = \text{BF}_4^-$   
 Y19-3:  $\text{X}^- = \text{N}^-(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$   
 Y19-4:  $\text{X}^- = \text{CF}_3\text{COO}^-$   
 Y19-5:  $\text{X}^- = \text{SCN}^-$   
 Y19-6:  $\text{X}^- = \text{CF}_3\text{SO}_3^-$



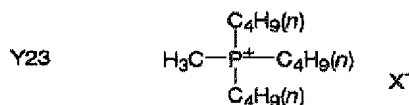
Y20-1:  $\text{X}^- = \text{I}^-$   
 Y20-2:  $\text{X}^- = \text{BF}_4^-$   
 Y20-3:  $\text{X}^- = \text{N}^-(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$



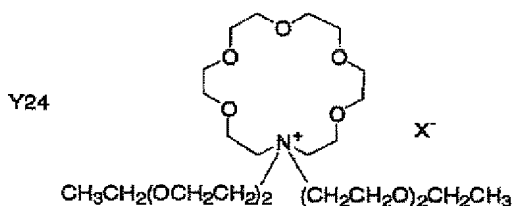
Y21-1:  $\text{X}^- = \text{I}^-$   
 Y21-2:  $\text{X}^- = \text{BF}_4^-$   
 Y21-3:  $\text{X}^- = \text{N}^-(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$



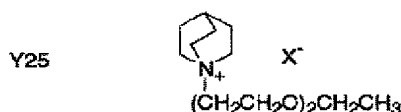
Y22-1:  $\text{X}^- = \text{I}^-$   
 Y22-2:  $\text{X}^- = \text{BF}_4^-$   
 Y22-3:  $\text{X}^- = \text{N}^-(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$



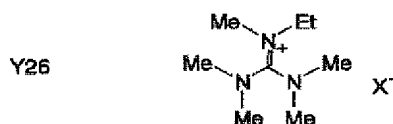
Y23-1:  $\text{X}^- = \text{I}^-$   
 Y23-2:  $\text{X}^- = \text{BF}_4^-$   
 Y23-3:  $\text{X}^- = \text{N}^-(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$



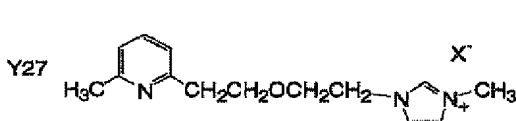
Y24-1:  $\text{X}^- = \text{I}^-$   
 Y24-2:  $\text{X}^- = \text{BF}_4^-$   
 Y24-3:  $\text{X}^- = \text{N}^-(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$



Y25-1:  $\text{X}^- = \text{I}^-$   
 Y25-2:  $\text{X}^- = \text{BF}_4^-$   
 Y25-3:  $\text{X}^- = \text{N}^-(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$



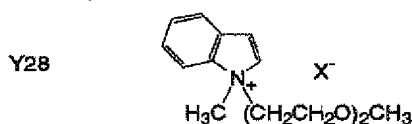
Y26-1:  $\text{X}^- = \text{I}^-$   
 Y26-2:  $\text{X}^- = \text{N}^-(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$   
 Y26-3:  $\text{X}^- = \text{BF}_4^-$   
 Y26-4:  $\text{X}^- = \text{PF}_6^-$



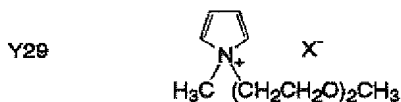
Y27-1:  $\text{X}^- = \text{I}^-$   
 Y27-2:  $\text{X}^- = \text{N}^-(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$   
 Y27-3:  $\text{X}^- = \text{BF}_4^-$   
 Y27-4:  $\text{X}^- = \text{CF}_3\text{COO}^-$   
 Y27-5:  $\text{X}^- = \text{SCN}^-$   
 Y27-6:  $\text{X}^- = \text{CF}_3\text{SO}_3^-$

【0080】

\* \* 【化15】



Y28-1:  $\text{X}^- = \text{I}^-$   
 Y28-2:  $\text{X}^- = \text{BF}_4^-$   
 Y28-3:  $\text{X}^- = \text{N}^-(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$



Y29-1:  $\text{X}^- = \text{I}^-$   
 Y29-2:  $\text{X}^- = \text{BF}_4^-$   
 Y29-3:  $\text{X}^- = \text{N}^-(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$

【0081】溶融塩は単独で使用しても2種以上混合して使用してもよい。また、LiI等の他のヨウ素塩や $\text{CF}_3\text{COOLi}$ 、 $\text{CF}_3\text{COONa}$ 、 $\text{LiSCN}$ 、 $\text{NaSCN}$ 等のアルカリ金属塩を併用することもできる。アルカリ金属塩の添加量は、組成物全体に対して0.02～2質量%であるのが好ましく、0.1～1質量%がさらに好ましい。

【0082】溶融塩電解質は常温で溶融状態であるのが好ましく、これを含有する組成物には溶媒を用いない方が好ましい。後述する溶媒を添加しても構わないが、溶

融塩の含有量は組成物全体に対して50質量%以上であるのが好ましく、90質量%以上であるのが特に好ましい。また、組成物が含む塩のうち50質量%以上がヨウ素塩であることが好ましい。

【0083】溶融塩電解質組成物にはヨウ素を添加するのが好ましく、この場合、ヨウ素の含有量は、組成物全体に対して0.1～20質量%であるのが好ましく、0.5～5質量%であるのがより好ましい。

【0084】(2)電解液

電解液は電解質、溶媒及び添加物から構成されることが好ましい。電解液には、電解質として $I_2$ とヨウ化物( $LiI$ 、 $NaI$ 、 $KI$ 、 $CsI$ 、 $CaI_2$ 等の金属ヨウ化物、テトラアルキルアンモニウムヨウダイド、ピリジニウムヨウダイド、イミダゾリウムヨウダイド等の4級アンモニウム化合物ヨウ素塩等)の組み合わせ、 $Br_2$ と臭化物( $LiBr$ 、 $NaBr$ 、 $KBr$ 、 $CsBr$ 、 $CaBr_2$ 等の金属臭化物、テトラアルキルアンモニウムブロマイド、ピリジニウムブロマイド等の4級アンモニウム化合物臭素塩等)の組み合わせのほか、フェロシアン酸塩-フェリシアン酸塩やフェロセン-フェリシニウムイオン等の金属錯体、ポリ硫化ナトリウム、アルキルチオール-アルキルジスルフィド等のイオウ化合物、ピオロゲン色素、ヒドロキノン-キノン等を用いることができる。この中でも $I_2$ と $LiI$ 又はピリジニウムヨウダイド、イミダゾリウムヨウダイド等の4級アンモニウム化合物ヨウ素塩を組み合わせた電解質が好ましい。上述した電解質は混合して用いてもよい。

【0085】電解液中の電解質濃度は好ましくは0.1~1.0Mであり、より好ましくは0.2~4Mである。また、電解液にヨウ素を添加する場合の好ましいヨウ素の添加濃度は0.01~0.5Mである。

【0086】電解液に使用する溶媒は、粘度が低くイオン移動度を向上したり、若しくは誘電率が高く有効キャリアー濃度を向上したりして、優れたイオン伝導性を発現できる化合物であることが望ましい。このような溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート化合物、3-メチル-2-オキサゾリジノン等の複素環化合物、ジオキサン、ジエチルエーテル等のエーテル化合物、エチレングリコールジアルキルエーテル、プロピレングリコールジアルキルエーテル、ポリエチレングリコールジアルキルエーテル、ポリプロピレングリコールジアルキルエーテル等の鎖状エーテル類、メタノール、エタノール、エチレングリコールモノアルキルエーテル、プロピレングリコールモノアルキルエーテル、ポリエチレングリコールモノアルキルエーテル、ポリプロピレングリコールモノアルキルエーテル等のアルコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセリン等の多価アルコール類、アセトニトリル、グルタロジニトリル、メトキシアセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル化合物、ジメチルスルフォキシド、スルフォラン等の非プロトン極性物質、水等が挙げられ、これらを混合して用いることもできる。

【0087】また、J. Am. Ceram. Soc., 80 (12) 3157-3171 (1997)に記載されているようなtert-ブチルピリジンや、2-ピコリン、2,6-ルチジン等の塩基性化合物を前述の熔融塩電解質や電解液に添加することが好ましい。塩基性化合物を添加する場合の好ましい濃度範囲は0.05~2Mである。

### 【0088】(3)ゲル電解質組成物

本発明では、ポリマー添加、オイルゲル化剤添加、多官能モノマー類を含む重合、ポリマーの架橋反応等の手法により、前述の熔融塩電解質組成物や電解液をゲル化(固体化)させて使用することもできる。ポリマー添加によりゲル化させる場合は、“Polymer Electrolyte Reviews-1及び2”(J. R. MacCallumとC. A. Vincentの共編、ELSEVIER APPLIED SCIENCE)に記載された化合物を使用することができるが、特にポリアクリロニトリル及びポリフッ化ビニリデンが好ましく使用できる。オイルゲル化剤添加によりゲル化させる場合は工業科学雑誌(J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sec.), 46, 779 (1943)、J. Am. Chem. Soc., 111, 5542 (1989)、J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1993, 390、Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 35, 1949 (1996)、Chem. Lett., 1996, 885、及びJ. Chem. Soc., Chem. Commun., 1997, 545に記載されている化合物を使用することができるが、好ましい化合物は分子構造中にアミド構造を有する化合物である。電解液をゲル化した例は特開平11-185863号に、熔融塩電解質をゲル化した例は特開2000-58140号にも記載されており、これらも本発明に適用できる。

【0089】また、ポリマーの架橋反応によりゲル化させる場合、架橋可能な反応性基を含有するポリマー及び架橋剤を併用することが望ましい。この場合、好ましい架橋可能な反応性基は、アミノ基、含窒素複素環(ピリジン環、イミダゾール環、チアゾール環、オキサゾール環、トリアゾール環、モルホリン環、ピペリジン環、ピペラジン環等)であり、好ましい架橋剤は、窒素原子に対して求電子反応可能な2官能以上の試薬(ハロゲン化アルキル類、ハロゲン化アラルキル類、スルホン酸エステル類、酸無水物、酸クロライド類、イソシアネート化合物、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和スルホニル化合物、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボニル化合物、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ニトリル化合物等)であり、特開2000-17076号及び同2000-86724号に記載されている架橋技術も適用できる。

### 【0090】(4)正孔輸送材料

本発明では、熔融塩等のイオン伝導性電解質のかわりに、有機又は無機或いはこの両者を組み合わせた固体の正孔輸送材料を使用することができる。

#### 【0091】(a)有機正孔輸送材料

本発明に適用可能な有機正孔輸送材料としては、J. Hagen, et al., Synthetic Metal, 89, 215-220 (1997)、Nature, Vol.395, 8 Oct., p583-585 (1998)及びW097/10617、特開昭59-194393号、特開平5-234681号、米国特許第4,923,774号、特開平4-308688号、米国特許第4,764,625号、特開平3-269084号、特開平4-129271号、特開平4-175395号、特開平4-264189号、特開平4-290851号、特開平4-364153号、特開平5-25473号、特開平5-239455号、特開平5-320634号、特開平6-1972号、特開平7-138562号、特開平7-252474号、特開平11-144773号等に示され

る芳香族アミン類や、特開平11-149821号、特開平11-148067号、特開平11-176489号等に記載のトリフェニレン誘導体類を好ましく用いることができる。また、Adv. Mater., 9, No.7, p557 (1997)、Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 34, No.3, p303-307 (1995)、JACS, Vol.120, No.4, p664-672 (1998)等に記載されているオリゴチオフェン化合物、K. Murakoshi, et al., Chem. Lett. p471 (1997)に記載のポリピロール、“Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers, Vol. 1,2,3,4” (NALWA著、WILEY出版)に記載されているポリアセチレン及びその誘導体、ポリ(p-フェニレン)及びその誘導体、ポリ(p-フェニレンビニレン)及びその誘導体、ポリチエニレンビニレン及びその誘導体、ポリチオフェン及びその誘導体、ポリアニリン及びその誘導体、ポリトルイジン及びその誘導体等の導電性高分子を好ましく使用することができる。

【0092】正孔輸送材料にはNature, Vol.395, 8 Oct., p583-585 (1998)に記載されているようにドーパントレベルをコントロールするためにトリス(4-プロモフェニル)アミニウムヘキサクロロアンチモネートのようなカチオンラジカルを含有する化合物を添加したり、酸化半導体表面のポテンシャル制御(空間電荷層の補償)を行うために $\text{Li}[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]$ のような塩を添加しても構わない。

#### 【0093】(b)無機正孔輸送材料

無機正孔輸送材料としては、p型無機化合物半導体を用いることができる。この目的のp型無機化合物半導体は、バンドギャップが2 eV以上であることが好ましく、2.5 eV以上であることがより好ましい。また、p型無機化合物半導体のイオン化ポテンシャルは色素の正孔を還元できる条件から、色素吸着電極のイオン化ポテンシャルより小さいことが必要である。使用する色素によってp型無機化合物半導体のイオン化ポテンシャルの好ましい範囲は異なってくるが、一般に4.5 eV以上5.5 eV以下であることが好ましく、さらに4.7 eV以上5.3 eV以下であることが好ましい。好ましいp型無機化合物半導体は1価の銅を含む化合物半導体であり、1価の銅を含む化合物半導体の例としてはCuI、CuSCN、CuInSe<sub>2</sub>、Cu(In,Ga)S<sub>2</sub>、CuGaSe<sub>2</sub>、Cu<sub>2</sub>O、CuS、CuGaS<sub>2</sub>、CuInS<sub>2</sub>、CuAlSe<sub>2</sub>等が挙げられる。この中でもCuI及びCuSCNが好ましく、CuIが最も好ましい。このほかのp型無機化合物半導体としては、GaP、NiO、CoO、FeO、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MoO<sub>3</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等を用いることができる。

#### 【0094】(5)電荷輸送層の形成

電荷輸送層の形成方法に関しては2通りの方法が可能である。1つは感光層の上に先に対極を貼り合わせておき、その間隙に液状の電荷輸送層を挟み込む方法である。もう1つは感光層上に直接、電荷輸送層を付与する方法で、対極はその後付与することになる。

【0095】前者の方法の場合、電荷輸送層の挟み込み

方法として、浸漬等による毛管現象を利用する常圧プロセス、又は常圧より低い圧力にして間隙の気相を液相に置換する真空プロセスを利用できる。

【0096】後者の方法の場合、湿式の電荷輸送層においては未乾燥のまま対極を付与し、エッジ部の液漏洩防止措置を施すことになる。またゲル電解質の場合には湿式で塗布して重合等の方法により固体化する方法があり、その場合には乾燥、固定化した後に対極を付与することもできる。電解液のほか湿式有機正孔輸送材料やゲル電解質を付与する方法としては、前述の半導体微粒子層や色素の付与と同様の方法を利用できる。

【0097】固体電解質や固体の正孔輸送材料の場合には真空蒸着法やCVD法等のドライ成膜処理で電荷輸送層を形成し、その後対極を付与することもできる。有機正孔輸送材料は真空蒸着法、キャスト法、塗布法、スピンコート法、浸漬法、電解重合法、光電解重合法等の手法により電極内部に導入することができる。無機固体化合物の場合も、キャスト法、塗布法、スピンコート法、浸漬法、電解析出法、無電解メッキ法等の手法により電極内部に導入することができる。

#### 【0098】(D)対極

対極は前記の導電性支持体と同様に、導電性材料からなる対極導電層の単層構造でもよいし、対極導電層と支持基板から構成されていてもよい。対極導電層に用いる導電材としては、金属(白金、金、銀、銅、アルミニウム、マグネシウム、インジウム等)、炭素、及び導電性金属酸化物(インジウムスズ複合酸化物、フッ素ドーブ酸化スズ等)が挙げられる。この中でも白金、金、銀、銅、アルミニウム及びマグネシウムが好ましく使用することができる。対極に用いる支持基板は、好ましくはガラス基板又はプラスチック基板であり、これに上記の導電材を塗布又は蒸着して用いる。対極導電層の厚さは特に制限されないが、3 nm~10 μmが好ましい。対極導電層の表面抵抗は低い程よい。好ましい表面抵抗の範囲としては50 Ω/□以下であり、さらに好ましくは20 Ω/□以下である。

【0099】導電性支持体と対極のいずれか一方又は両方から光を照射してよいので、感光層に光が到達するためには、導電性支持体と対極の少なくとも一方が実質的に透明であればよい。発電効率の向上の観点からは、導電性支持体を透明にして光を導電性支持体側から入射させるのが好ましい。この場合、対極は光を反射する性質を有するのが好ましい。このような対極としては、金属又は導電性酸化物を蒸着したガラス又はプラスチック、或いは金属薄膜を使用できる。

【0100】対極は電荷輸送層上に直接導電剤を塗布、メッキ又は蒸着(PVD、CVD)するか、導電層を有する基板の導電層側を貼り付けければよい。また、導電性支持体の場合と同様に、特に対極が透明の場合には対極の抵抗を下げる目的で金属リードを用いるのが好ましい。な

お、好ましい金属リードの材質及び設置方法、金属リード設置による入射光量の低下等は導電性支持体の場合と同じである。

#### 【0101】(E)その他の層

対極と導電性支持体の短絡を防止するため、導電性支持体と感光層の間には、緻密な半導体の薄膜層を下塗り層として予め塗設しておくことが好ましい。この下塗り層により短絡を防止する方法は、電荷輸送層に電子輸送材料や正孔輸送材料を用いる場合は特に有効である。下塗り層は好ましくは $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{ZnO}$ 又は $\text{Nb}_2\text{O}_5$ からなり、さらに好ましくは $\text{TiO}_2$ からなる。下塗り層は、例えばElectrochim. Acta, 40, 643-652 (1995)に記載されているスプレーパイロリシス法や、スパッタ法等により塗設することができる。下塗り層の好ましい膜厚は5~1000nmであり、10~500nmがさらに好ましい。

【0102】また、電極として作用する導電性支持体と対極の一方又は両方の外側表面、導電層と基板の間又は基板の中間に、保護層、反射防止層等の機能性層を設けてもよい。これらの機能性層の形成には、その材質に応じて塗布法、蒸着法、貼り付け法等を用いることができる。

#### 【0103】(F)光電変換素子の内部構造の具体例

上述のように、光電変換素子の内部構造は目的に合わせ様々な形態が可能である。大きく2つに分ければ、両面から光の入射が可能な構造と、片面からのみ可能な構造が可能である。図2~図9に本発明に好ましく適用できる光電変換素子の内部構造を例示する。

【0104】図2に示す構造は、透明導電層10aと透明対極導電層40aとの間に、感光層20と電荷輸送層30とを介在させたものであり、両面から光が入射する構造となっている。図3に示す構造は、透明基板50a上に一部金属リード11を設け、その上に透明導電層10aを設け、下塗り層60、感光層20、電荷輸送層30及び対極導電層40をこの順で設け、更に支持基板50を配置したものであり、導電層側から光が入射する構造となっている。図4に示す構造は、支持基板50上に導電層10を有し、下塗り層60を介して感光層20を設け、更に電荷輸送層30と透明対極導電層40aとを設け、一部に金属リード11を設けた透明基板50aを金属リード11側を内側にして配置したものであり、対極側から光が入射する構造である。図5に示す構造は、透明基板50a上に一部金属リード11を設け、更に透明導電層10a(又は40a)を設けたもの1組の間に下塗り層60、感光層20及び電荷輸送層30を介在させたものであり、両面から光が入射する構造である。図6に示す構造は、透明基板50a上に透明導電層10a、下塗り層60、感光層20、電荷輸送層30及び対極導電層40を設け、この上に支持基板50を配置したものであり、導電層側から光が入射する構造である。図7に示す構造は、支持基板50上に導電層10を有し、下塗り層60を介して感光層20を設け、更に電荷輸送層30及び透明対極導電層40aを設け、

この上に透明基板50aを配置したものであり、対極側から光が入射する構造である。図8に示す構造は、透明基板50a上に透明導電層10aを有し、下塗り層60を介して感光層20を設け、更に電荷輸送層30及び透明対極導電層40aを設け、この上に透明基板50aを配置したものであり、両面から光が入射する構造となっている。図9に示す構造は、支持基板50上に導電層10を設け、下塗り層60を介して感光層20を設け、更に固体の電荷輸送層30を設け、この上に一部対極導電層40又は金属リード11を有するものであり、対極側から光が入射する構造となっている。

#### 【0105】[IV]光電池

本発明の光電池は、上記光電変換素子に外部負荷で仕事をさせるようにしたものである。光電池のうち、電荷輸送材料が主としてイオン輸送材料からなる場合を、特に光電気化学電池と呼び、また、太陽光による発電を主目的とする場合を太陽電池と呼ぶ。

【0106】光電池の側面は、構成物の劣化や内容物の揮散を防止するためにポリマーや接着剤等で密封するのが好ましい。導電性支持体及び対極にリードを介して接続する外部回路自体は公知のものでよい。

【0107】本発明の光電変換素子を太陽電池に適用する場合も、そのセル内部の構造は基本的に上述した光電変換素子の構造と同じである。また、本発明の光電変換素子を用いた色素増感型太陽電池は、従来の太陽電池モジュールと基本的には同様のモジュール構造をとりうる。太陽電池モジュールは、一般的には金属、セラミック等の支持基板の上にセルが構成され、その上を充満樹脂や保護ガラス等で覆い、支持基板の反対側から光を取り込む構造をとるが、支持基板に強化ガラス等の透明材料を用い、その上にセルを構成してその透明の支持基板側から光を取り込む構造とすることも可能である。具体的には、スーパーストレートタイプ、サブストレートタイプ、ポッティングタイプと呼ばれるモジュール構造、アモルファスシリコン太陽電池等で用いられる基板一体型モジュール構造等が知られており、本発明の色素増感型太陽電池も使用目的や使用場所及び環境により、適宜モジュール構造を選択できる。具体的には、特開2000-268892号に記載の構造や態様とすることが好ましい。

#### 【0108】

【実施例】以下、本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

#### 【0109】実施例1

1. 二酸化チタン粒子含有塗布液の作製  
オートクレーブ温度を230℃にしたこと以外はバルベラのジャーナル・オブ・アメリカン・セラミック・ソサエティ、第80巻、3157頁記載の方法と同様の方法で、二酸化チタン濃度が11質量%の二酸化チタン分散物を得た。得られた二酸化チタン粒子の平均サイズは約10nmであった。この分散物に二酸化チタンに対して20質量%のポリエチレングリコール(分子量20000、和光純薬製)を添

加し、混合して塗布液を得た。

【0110】2. 色素を吸着した二酸化チタン電極の作成

(1)比較用電極の作成

フッ素をドーブした酸化スズをコーティングした透明導電性ガラス（日本板硝子製、表面抵抗：約 $10\Omega/\text{cm}^2$ ）の導電面側に、上記塗布液をドクターブレードで $120\mu\text{m}$ の厚みで塗布し、 $25^\circ\text{C}$ で30分間乾燥した後、電気炉（ヤマト科学製マッフル炉FP-32型）を用いて $450^\circ\text{C}$ で30分間焼成した。二酸化チタンの塗布量は $18\text{g}/\text{m}^2$ であり、塗布層の膜厚は $12\mu\text{m}$ であった。焼成終了後、冷却し、ルチニウム錯体色素シス-(ジチオシアネート)-N,N'-ビス(2,2'-ビピリジル-4,4'-ジカルボキシリクアシッド)ルチニウム(II)錯体(R-1)の吸着液に16時間浸漬した。吸着温度は $25^\circ\text{C}$ 、吸着液の溶媒はエタノールとアセトニトリルの1:1（体積比）混合物であり、色素の濃度は $3\times 10^{-4}\text{mol}/\text{l}$ とした。色素の染色した二酸化チタン電極をエタノール及びアセトニトリルで順次洗浄し、比較用電極T-1を作成した。

【0111】(2)後処理電極の作成

上記(1)のように作成した電極T-1を、下記表1に示すエステル化反応剤を含有する後処理液A-1～A-3に $40^\circ\text{C}$ で1.5時間浸漬し、アセトニトリルで洗浄後、暗所、窒素気流下で乾燥し、後処理電極TA-1～TA-3をそれぞれ作成した。なお、処理液のエステル化反応剤の濃度は $0.01\text{mol}/\text{l}$ 、溶媒はアセトニトリルに統一し、添加物としてt-ブチルピリジンを添加した。また、t-ブチルピリジンのみを含み、エステル化反応剤を含まない後処理液AH-1を用いた比較用の電極TAH-1も同様に作成した。

【表1】

後処理電極	後処理液	後処理液に含まれる エステル化反応剤	後処理液に含まれる 添加物
TAH-1	AH-1	なし	t-ブチルピリジン (0.1 mol/L)
TA-1	A-1	(1)	t-ブチルピリジン (0.1 mol/L)
TA-2	A-2	(2)	t-ブチルピリジン (0.1 mol/L)
TA-3	A-3	(13)	t-ブチルピリジン (0.1 mol/L)

【0113】(3)同時処理電極の作成

色素の吸着液に下記表2に示すエステル化反応剤をそれぞれ加え、同時処理液D-1～D-7としたこと以外は上記電極T-1の作成方法と同様に、同時処理電極TD-1～TD-7を作成した。なお吸着液の色素の濃度は $3\times 10^{-4}\text{mol}/\text{l}$ 、エステル化反応剤の濃度は $3\times 10^{-4}\text{mol}/\text{l}$ 、溶媒はアセトニトリルに統一し、適宜添加物としてジメチルアミノ※

※ピリジン又はt-ブチルピリジン（ $3\times 10^{-4}\text{mol}/\text{l}$ ）を添加した。また、同濃度のt-ブチルピリジンのみを含み、エステル化反応剤を含まない処理液DH-1を用いた比較用の電極TDH-1も同様に作成した。

【表2】

同時処理電極	同時処理液	同時処理液に含まれる エステル化反応剤	同時処理液に含まれる 添加物
TDH-1	DH-1	なし	t-ブチルピリジン
TD-1	D-1	(1)	ジメチルアミノピリジン
TD-2	D-2	(2)	t-ブチルピリジン
TD-3	D-3	(6)	t-ブチルピリジン
TD-4	D-4	(11)	t-ブチルピリジン
TD-5	D-5	(13)	t-ブチルピリジン
TD-6	D-6	(14)	t-ブチルピリジン
TD-7	D-7	(15)/(16)	なし

【0115】(4)前処理電極の作成

上記電極T-1の作成方法と同様に透明導電性ガラスに塗布液を塗布し、乾燥、焼成及び冷却を行った後、これを下記表3に示すエステル化反応剤を含有する前処理液B-1に $40^\circ\text{C}$ で1.5時間浸漬し、アセトニトリルで洗浄後、窒素気流下で乾燥し、更に $120^\circ\text{C}$ のホットプレートで30秒

★間加熱した後、上記電極T-1の作成方法と同様にルチニウム色素R-1の吸着を行い、前処理電極TB-1を作成した。なお、前処理液中のエステル化反応剤の濃度は $0.01\text{mol}/\text{l}$ とし、溶媒はアセトニトリルを用いた。

【表3】

前処理電極	前処理液	前処理液に含まれる エステル化反応剤	前処理液に含まれる 添加物
TB-1	B-1	(2)	t-ブチルピリジン

【0117】3. 光電変換素子の作成

上述のように得られた各電極（ $2\text{cm}\times 2\text{cm}$ ）を、これと同じ大きさの白金蒸着ガラスと重ね合わせた。次に、両ガラスの隙間に毛細管現象を利用して電解液（ $0.65\text{mol}/\text{l}$ のt-エチル-3-メチルイミダゾリウム（Y6-1）、 $0.05\text{mol}/\text{l}$ のヨウ素を含むアセトニトリル溶液）をしみこませて電極中に導入して、下記表4に示す比較用の光電変換

素子C-1、C-2及びC-6、並びに本発明の光電変換素子C-3～C-5及びC-7～C-14を得た。なお、表4中の「TBP」はt-ブチルピリジンを表し、「DMAF」はジメチルアミノピリジンを表す。本実施例により、図10に示す導電性ガラス1（ガラス2上に導電剤層3を設置したもの）、色素を吸着させた $\text{TiO}_2$ 層4、電解液5、白金層6及びガラス7を順に積層した光電変換素子が作成された。



## 【0118】4. 光電変換効率の測定

500Wのキセノンランプ（ウシオ製）の光を分光フィルター（Oriental社製AM1.5）を通すことにより模擬太陽光を発生させた。この光の強度は垂直面において100mW/cm<sup>2</sup>であった。上記のように得られた各光電変換素子の導電性ガラスの端部に銀ペーストを塗布して負極とし、この負極と白金蒸着ガラス（正極）を電流電圧測定装置（ケー

\* スレーSMU238型）に接続した。模擬太陽光を垂直に照射しながら、電流電圧特性を測定し、変換効率を求めた。表4に各光電変換素子の変換効率を示す。また、上記模擬太陽光を1000時間照射した後の変換効率を同様に測定した結果も表4に併せて示す。

【0119】

【表4】

光電変換素子	電極	処理液に含まれる			変換効率 (%)	1000時間光照射後の変換効率 (%)
		エステル化反応剤	前処理	後処理		
C-1	T-1	-	-	-	5.4	4.0
C-2	TAH-1	-	-	TBP	5.7	3.7
C-3	TA-1	-	-	(1)/TBP	6.4	5.8
C-4	TA-2	-	-	(2)/TBP	6.7	6.0
C-5	TA-3	-	-	(13)/TBP	6.1	5.7
C-6	TDH-1	-	TBP	-	4.9	3.0
C-7	TD-1	-	(1)/DMAP	-	6.5	5.6
C-8	TD-2	-	(2)/TBP	-	6.6	5.6
C-9	TD-3	-	(6)/TBP	-	6.1	5.2
C-10	TD-4	-	(11)/TBP	-	6.2	5.2
C-11	TD-5	-	(13)/TBP	-	6.3	5.4
C-12	TD-6	-	(14)/TBP	-	6.2	5.2
C-13	TD-7	-	(15)/(16)	-	6.0	6.0
C-14	TB-1	(2)/TBP	-	-	6.0	4.9

【0120】表4より、エステル化反応剤で処理した本発明の光電変換素子は、処理していない比較用の光電変換素子C-1、C-2及びC-6に比べ、いずれも高い変換効率を示すことがわかる。また、エステル化反応剤で処理することによって長時間光照射した後の変換効率の低下が抑えられることもわかった。更に、光電変換素子C-3、C-4、C-7及びC-8は他の素子よりも高い変換効率を示し、且つ耐久性も優れていることから、エステル化反応剤としてカルボジイミド類を用いることが好ましいことがわかる。

## 【0121】実施例2

ルテニウム錯体色素R-1に替えてルテニウム錯体色素R-10、メロシアン色素M-3又はスクワリリウム色素M-6を用いたこと以外は上記比較用電極T-1の作成方法と同様にして、比較用電極T-2～T-4をそれぞれ作成した。ただ※

※し、吸着液中の各色素の濃度は $1 \times 10^{-4}$  mol/lとした。

また、電極T-1に替えて電極T-2～T-4を用いたこと以外は上記後処理電極TA-2の作成方法と同様にして、後処理電極TA-4～TA-6をそれぞれ作成した。得られた比較用電極T-2～T-4及び後処理電極TA-4～TA-6を用いて、上記実施例1と同様の手法により比較用の光電変換素子C-15～C-17及び本発明の光電変換素子C-18～C-20を得た。各光電変換素子の変換効率を上記実施例1と同様に測定した結果を表5に示す。表5より、実施例1と同様に、エステル化反応剤で処理することにより素子の変換効率及び耐久性を改善できることがわかる。なお、表5中の「TBP」はt-ブチルピリジンを表す。

【0122】

【表5】

光電変換素子	電極	色素	後処理液に含まれる エステル化反応剤 及び添加物	変換効率 (%)	1000時間光照射後の 変換効率 (%)
C-15	T-2	R-10	-	5.3	3.2
C-16	T-3	M-3	-	4.3	1.9
C-17	T-4	M-6	-	4.0	1.3
C-18	TA-4	R-10	(2)/TBP	6.2	5.4
C-19	TA-5	M-3	(2)/TBP	4.8	3.5
C-20	TA-6	M-6	(2)/TBP	4.7	3.3

## 【0123】

【発明の効果】以上詳述したように、半導体微粒子をエステル化反応剤で処理することによって、従来よりも変換効率が改善され、且つ耐久性に優れた色素増感光電変換素子が得られる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の好ましい光電変換素子の構造を示す部分断面図である。

【図2】 本発明の好ましい光電変換素子の構造を示す部分断面図である。

【図3】 本発明の好ましい光電変換素子の構造を示す部分断面図である。

【図4】 本発明の好ましい光電変換素子の構造を示す部分断面図である。

【図5】 本発明の好ましい光電変換素子の構造を示す部分断面図である。

【図6】 本発明の好ましい光電変換素子の構造を示す部分断面図である。

【図7】 本発明の好ましい光電変換素子の構造を示す部分断面図である。

【図8】 本発明の好ましい光電変換素子の構造を示す部分断面図である。

【図9】 本発明の好ましい光電変換素子の構造を示す部分断面図である。

【図10】 実施例で作成した光電変換素子の構造を示す部分断面図である。

【符号の説明】

10・・・導電層  
10a・・・透明導電層  
11・・・金属リード  
20・・・感光層  
21・・・半導体微粒子  
22・・・色素  
23・・・電荷輸送材料  
30・・・電荷移動層  
40・・・対極導電層

\* 40a・・・透明対極導電層

50・・・基板

50a・・・透明基板

60・・・下塗り層

1・・・導電性ガラス

2・・・ガラス

3・・・導電剤層

4・・・TiO<sub>2</sub>層

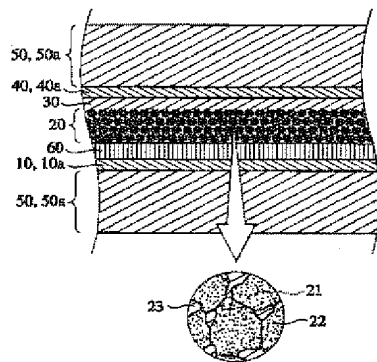
5・・・電解液

10 6・・・白金層

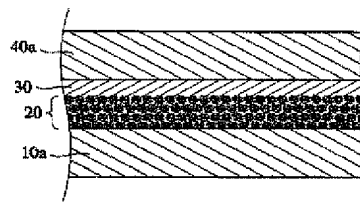
7・・・ガラス

\*

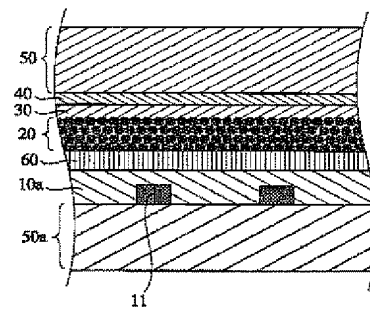
【図1】



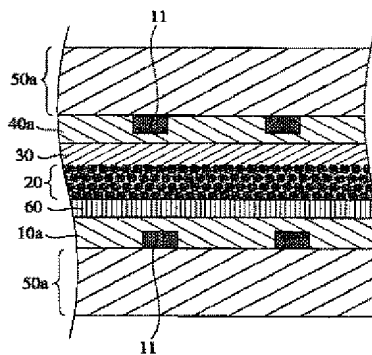
【図2】



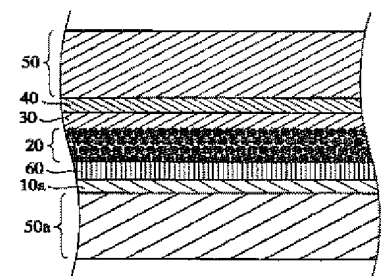
【図3】



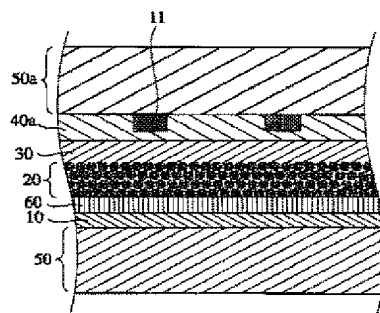
【図5】



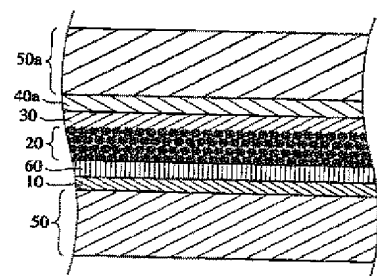
【図6】



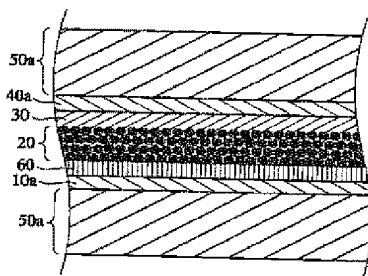
【図4】



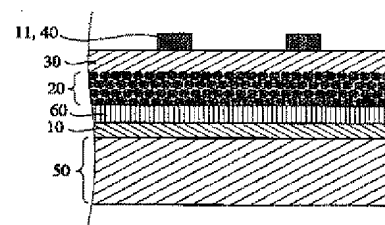
【図7】



【図8】



【図9】



【図10】

